

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-090998

(43)Date of publication of application : 27.03.2002

(51)Int.Cl.

G03F 7/038
C08K 3/20
C08K 5/00
C08L 67/04
G03F 7/004
G03F 7/38
H01L 21/027

(21)Application number : 2000-286845

(71)Applicant : HITACHI LTD
HITACHI ULSI SYSTEMS CO LTD

(22)Date of filing : 18.09.2000

(72)Inventor : YOKOYAMA YOSHIYUKI
HATTORI KOJI
SHIRAISHI HIROSHI
KIMURA KAORI
TANAKA TOSHIHIKO

(54) RADIATION-SENSITIVE COMPOSITION, PATTERN FORMING METHOD AND METHOD FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative type radiation-sensitive composition developable with an aqueous alkali developing solution without swelling a fine pattern and excellent also in shelf stability and to provide a pattern forming method using the composition and a method for producing a semiconductor device using the composition.

SOLUTION: The radiation-sensitive composition is obtained by incorporating water into a radiation sensitive composition containing at least a resin having a α - or β -hydroxycarboxylic acid structure and a compound which generates an acid when irradiated with active radiation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-90998

(P 2002-90998A)

(43) 公開日 平成14年3月27日 (2002.3.27)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テームコード (参考)
G03F 7/038	601	G03F 7/038 601	2H025
C08K 3/20		C08K 3/20	2H096
5/00		5/00	4J002
C08L 67/04		C08L 67/04	
G03F 7/004	501	G03F 7/004 501	
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全11頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-286845 (P 2000-286845)

(22) 出願日 平成12年9月18日 (2000.9.18)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(71) 出願人 000233169

株式会社日立超エル・エス・アイ・システムズ

東京都小平市上水本町5丁目22番1号

(72) 発明者 横山 義之

東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(74) 代理人 100075096

弁理士 作田 康夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感放射線組成物及びパタン形成方法及び半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 水性アルカリ現像液で微細パタンが膨潤することなく現像でき、かつ保存安定性にも優れた感放射線組成物を提供することにある。

【解決手段】 γ -または δ -ヒドロキシカルボン酸構造を有する樹脂と、活性放射線の照射により酸を発生する化合物を少なくとも含む感放射線組成物に、更に、水を含有させた感放射線組成物を用いる。

【効果】 水性アルカリ現像液で微細パタンが膨潤することなく現像でき、保存安定性にも優れたネガ型の感放射線組成物、及びそれを用いたパタン形成方法、さらにはそれを用いた半導体装置の製造方法を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 γ -ヒドロキシカルボン酸構造または δ -ヒドロキシカルボン酸構造を有する樹脂と、活性放射線の照射により酸を発生する化合物を少なくとも含む感放射線組成物が、更に、水を含有することを特徴とする感放射線組成物。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の感放射線組成物において、上記樹脂 100 重量部に対して、上記水を 5 重量部から 500 重量部含有することを特徴とする感放射線組成物。

【請求項 3】 所定の基板上に請求項 1 または 2 に記載の感放射線組成物からなる塗膜を形成する工程、上記塗膜の形成後に基板を加熱する工程、上記塗膜に所定パターンに活性放射線を照射する工程、上記活性放射線の照射後に基板を加熱する工程、上記基板の加熱後に該塗膜をアルカリ水溶液にさらして、活性放射線の未照射部を除去することを特徴とするネガ型のパターン形成方法。

【請求項 4】 請求項 3 に記載のパターン形成方法において、上記の感放射線組成物からなる塗膜を形成する工程の後、上記塗膜に所定パターンに活性放射線を照射する工程の前に、上記塗膜を加熱し、塗膜中の水の含有量を減少させる工程を含むこと特徴とするパターン形成方法。

【請求項 5】 請求項 3 または 4 に記載のパターン形成方法において、上記活性放射線が波長 250 nm 以下の遠紫外線光であることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 6】 請求項 3 から 5 に記載のパターン形成方法において、上記活性放射線が ArF エキシマレーザ光であることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 7】 請求項 3 から 6 のいずれかに記載のパターン形成方法において、上記所定のパターンの活性放射線が位相シフトマスクを介した ArF エキシマレーザ光であることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 8】 請求項 3 から 7 のいずれかに記載のパターン形成方法において、上記水性アルカリ現像液がテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液であることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 9】 請求項 3 から 8 のいずれかに記載のパターン形成方法において、上記活性放射線を照射する工程の後、上記水性アルカリ現像液を用いて上記塗膜にパターンを現像する工程の前に、上記塗膜を加熱する工程を含むこと特徴とするパターン形成方法。

【請求項 10】 請求項 3 から 9 のいずれかに記載のパターン形成方法により、半導体基板上にレジストパターンを形成する工程、上記レジストパターンをもとに、上記半導体基板をエッチング加工する工程、もしくはイオンを打ち込む工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体装置等の製

造プロセスにおける微細加工技術に用いられる感光性組成物及びそれを用いたマイクロリソグラフィプロセス、及びこのマイクロリソグラフィプロセスを含む半導体装置等の製造方法に関する。更に詳しくは、現用の紫外光源である高圧水銀ランプや KrF エキシマレーザ等より短波長の線源である ArF エキシマレーザ光等の波長 220 nm 以下の遠紫外線を用いたリソグラフィプロセスに好適なネガ型の感放射線組成物及びパターン形成方法及び半導体装置の製造方法に関する。

10 【0002】

【従来の技術】 半導体等の電子装置中にミクロンあるいはサブミクロン単位の微細パターンをつくり込むフォトリソグラフィ技術は、量産微細加工技術の中核を担ってきた。最近の半導体装置の高集積化、高密度化の要求は、微細加工技術に多くの進歩をもたらした。特に最小加工寸法が露光波長に迫るのに伴い、高圧水銀ランプの g 線 (436 nm)、i 線 (365 nm) から KrF エキシマレーザ (248 nm) と、より短波長の光源を用いたフォトリソグラフィ技術が開発されてきた。これら露光波長の変更に応じて、フォトレジストもそれぞれの波長に対応した材料が開発されてきた。従来、これらの波長に適したフォトレジストでは、各々感光剤あるいは感光機構は異なるが、いずれもフェノール構造を有する樹脂あるいは高分子材料の水性アルカリ可溶性を利用した水性アルカリ現像が工業的に利用されてきた。これら樹脂あるいは高分子材料は必然的に芳香環を多く含み、これはレジストパターン形成後のドライエッチング工程でのエッチング耐性を高める化学構造要素でもあった。

20 【0003】 このようなフェノール構造を有する樹脂を用いたネガ型レジストとしては、特開昭 62-164045 のような架橋型のものと特開平 4-165359 のような溶解阻害型のものがある。いずれの場合も、膨潤することなくサブミクロンの微細パターンの形成が可能である。

30 【0004】 近年、最小加工寸法が 0.25 μ m より更に小さい領域のフォトリソグラフィとして ArF エキシマレーザ (193 nm) を光源に用いたフォトリソグラフィへの期待が大きくなっている。しかし、この波長は芳香環による吸収極大にあたり、フェノール構造を主成分とする従来工業的に利用されてきたフォトレジスト材料では、露光潜像が形成できるのはフォトレジスト膜の極表面に限定され、水性アルカリ現像により微細なレジストパターンを形成するのが困難であった。

40 【0005】 これに対して、この波長領域で透過率が高く、かつドライエッチング耐性も高い種々のレジスト材料が提案されている。ArF エキシマレーザの波長 193 nm を含む遠紫外線領域で透明で、芳香環に代えてドライエッチング耐性をレジスト材料に付与できる化学構造として、アダマンタン骨格の利用が特開平 4-39665、特開平 5-265212 に、同様にノルボルナン

骨格の利用が特開平5-80515、特開平5-257284に開示されている。また、これらの構造に加え、トリシクロデカニル基等、脂環族構造一般が有効であることは特開平7-28237、特開平8-259626に開示されている。

【0006】ArFエキシマレーザの波長193nmを含む遠紫外線領域で透明な化学構造を持った高分子で、水性アルカリ現像性可能にしたレジスト材料に関しては、特開平4-39665、特開平4-184345、特開平4-226461、特開平5-80515等で開示されているように、アクリル酸あるいはメタクリル酸のカルボン酸構造を利用することが試みられている。これらでは、水性アルカリ現像で現像液に溶解する部分の水性アルカリ可溶性を、アクリル酸あるいはメタクリル酸のカルボン酸構造によっている。また、特開平8-259626には、メタクリル酸エステル側鎖に導入された脂環族構造にカルボン酸基を付与した高分子化合物が開示されている。

【0007】従来アルカリ可溶性基として用いられてきたフェノール構造では、 $pK_a=10.0$ （フェノール）であるのに対して、これらカルボン酸構造では、 $pK_a=4.8$ （酢酸）と値が低く酸性度が高い。したがって、それらをベース樹脂のアルカリ可溶性基として用いる場合、一般に同じモル分率では、カルボン酸構造を有する樹脂の方が水性アルカリ中での溶解速度が大きく、またフェノール構造を有する樹脂が溶けない低濃度のアルカリ現像液中でも、カルボン酸構造を有する樹脂は溶解する。

【0008】上記のようなカルボン酸を有する樹脂を用いた場合、特開昭62-164045に見られるような架橋剤を用いると、架橋した部分に酸性度が高いカルボン酸が残存するために、そこにアルカリ現像液が浸潤し、膨潤して微細パターンが形成できないという問題があった。また、特開平4-165359に見られる、露光で発生した酸で溶解阻害作用のある化合物が形成されるものを用いると、カルボン酸を有する樹脂では溶解のコントラストがつかず、ネガ型レジストにならないという問題があった。

【0009】これに対してカルボン酸構造を有する樹脂を用いて、非膨潤でネガ型のパターン形成をする方法としては、 γ -または δ -ヒドロキシカルボン酸構造が、酸触媒反応により γ -ラクトンまたは δ -ラクトン構造に変わることを利用したものが特開平11-109627に見られる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 γ -ヒドロキシカルボン酸構造あるいは δ -ヒドロキシカルボン酸構造では、酸触媒により、分子内において効率良くエステル化して、5員環あるいは6員環構造のラクトンを形成する。その結果、カルボン酸の数が大きく減少する。したがっ

て、反応が分子間で起き、しかもカルボン酸の数が露光部と未露光部でほとんど変化しない架橋反応とは異なり、露光されて不溶化する部分に現像液の浸透が起きにくく、従来技術の問題点であった現像後のパタンの膨潤がない。

【0011】しかしながら、 γ -ヒドロキシ酸または δ -ヒドロキシ酸構造は、溶液にした場合、分子内エステル化が徐々に進行して、 γ -ラクトンまたは δ -ラクトン構造に変化してしまうため、保存安定性が低いという問題があった。

【0012】本発明の第1の目的は、水性アルカリ現像液で微細パターンが膨潤することなく現像でき、かつ保存安定性にも優れたネガ型の感放射線組成物を提供することにある。第2の目的は、そのような感放射線組成物を用いたネガ型のパターン形成方法を提供することである。第3の目的は、そのようなパターン形成方法を用いた半導体装置の製造方法を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記第1の目的を達成するために、本発明の感光性組成物は、 γ -ヒドロキシカルボン酸構造または δ -ヒドロキシカルボン酸構造を有する樹脂と、活性放射線の照射により酸を発生する化合物を少なくとも含む感放射線組成物が、更に、水を含むようにしたものである。

【0014】 γ -ヒドロキシカルボン酸構造あるいは δ -ヒドロキシカルボン酸構造は、活性放射線の照射により酸を発生する化合物から出た酸を触媒として分子内エステル化反応を起こし、5員環あるいは6員環のラクトンを生成する。同時に生成した水は、加熱により系外へ揮発する。この反応は、分子内エステル化反応であり、エステル化が容易に進行し、カルボン酸の数が大きく減少する。したがって、反応が分子間で起きて、しかもカルボン酸の量が露光部と未露光部でほとんど変化しない架橋反応とは異なり、露光されて不溶化する部分に現像液の浸透が起きにくい。その結果、従来技術の問題点であった現像後のパタンの膨潤がない感光性組成物を提供できる。

【0015】 γ -ヒドロキシ酸または δ -ヒドロキシ酸構造は、溶液にした場合、徐々に分子内エステル化反応を起こし、 γ -ラクトンまたは δ -ラクトン構造を生成し、さらに水を副生する。この溶液中での分子内エステル化反応は、 γ -ヒドロキシ酸または δ -ヒドロキシ酸と、 γ -ラクトンまたは δ -ラクトン構造、及び水との化学平衡状態に達するまで進行する。そのため、調整してしばらく保存した溶液では、 γ -ヒドロキシ酸または δ -ヒドロキシ酸が、溶液の調整時よりも減少する。その結果、塗膜の水性アルカリ現像液に対する溶解性が充分得られなかったり、現像後のパターン間に残渣が残るなどして、結果として解像度が低下するという問題があった。

【0016】この分子内エステル化反応によるヒドロキシ酸構造の減少とラクトン及び水の生成は、化学平衡の関係にある。本発明では、溶液の調整時に水を多量に含有させることによって、化学平衡状態を、ヒドロキシ酸構造側に近づけることが可能である。その結果、溶液中でのγ-ヒドロキシ酸またはδ-ヒドロキシ酸の分子内エステル化を抑制することが可能となり、保存安定性に優れた感光性組成物を提供できる。

【0017】また、水を含有させることによって、溶液の極性を高くすることができる。その結果、溶液中のヒドロキシ酸構造を安定化することができ、保存安定性の改善が可能となる。

【0018】本発明の感放射線組成物で用いられる水は、上記樹脂100重量部に対して、5重量部から500重量部含有することが望ましい。より望ましくは、50重量部から200重量部含有することが望ましい。5重量部に満たないと、十分な保存安定性の改善が見られない場合があり、また、500重量部を超えると、上記樹脂を溶媒に溶解させることができなくなる場合がある。

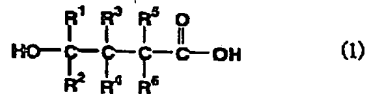
【0019】本発明の感光性組成物は、溶媒に溶かして溶液として基板に回転塗布して用いられる。この際、上記の構成成分が十分に溶解し、かつ回転塗布で均一な塗布膜が形成可能な溶媒であればいかなる溶媒でも良いが、溶液中の極性が高いほどヒドロキシ酸構造を安定化できるため、より極性の高い溶媒を用いることが望ましい。また単独でも2種類以上を混合して用いても良い。

【0020】本発明の感光性組成物で用いられる、上記のγ-ヒドロキシカルボン酸構造またはδ-ヒドロキシカルボン酸構造は、下記式(1)または(2)で示される化学構造であることが望ましい。

【0021】

【化1】

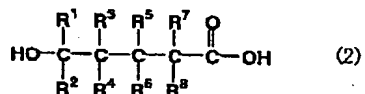
【化1】



【0022】

【化2】

【化2】



【0023】式中R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸は、水素または炭素数1から10のアルキル基を表し、それらのアルキル基は互いにつながって環状アルキル基を形成していても良い。ここで特にR¹とR³、またはR³とR⁵、またはR⁵とR⁷のいずれかが環状アルキル基を形成している場合は、構造的に、γ-ラクトンまたはδ-ラクトンの5員環または6員環を形成しやす

いので、より望ましい。

【0024】上記式(1)または(2)で示されるカルボン酸構造は、感光性組成物を構成する膜形成成分に含まれることが望ましい。膜形成成分としては、一般的には重量平均分子量1,000~300,000程度の高分子化合物が挙げられるが、高分子化合物でなくても、溶媒によって塗布が可能であれば良く、膜の形成が可能なオリゴマーや低分子化合物であっても良い。なお上記カルボン酸構造が膜形成成分に含まれる数は、その膜形成成分が用いる現像液に可溶になる量以上であれば良い。

【0025】ここで式(1)または(2)で表されるカルボン酸構造が高分子化合物に含まれて、しかも主鎖に直接含まれる場合は、立体的に式(1)または(2)中のカルボン酸部分とヒドロキシ基の部分が遠くなる場合があり、ラクトン化の反応が起こりにくい場合がある。これに対して式(1)または(2)で表されるカルボン酸構造が、側鎖に含まれた場合は、立体的にそのカルボン酸部分とヒドロキシル基の部分が遠くなりにくいので、ラクトン化が容易に起こりやすく高感度でパターン形成ができるので、より望ましい。

【0026】上記の膜形成成分、あるいはそれを含む感光性組成物は、さらに脂環式構造を含むことが望ましい。脂環族構造としては、アダマンチル、ノルボルナン、トリシクロデカンやアンドロスタンの構造があげられる。これらの構造は、ドライエッチング耐性が高く、遠紫外光、特にArFエキシマレーザ光の波長領域で透明であることから、そのような構造含有させることにより、透過率を低減させることなく、ドライエッチング耐性を向上できる。

【0027】ここで活性放射線の照射により酸を発生する化合物としては、トリフェニルスルホニウムトリフレート、ジメチルフェニルスルホニウムトリフレート、ジメチル-4-ヒドロキシナフチルトリフレート等のオニウム塩、N-トリフルオロメタンスルホニルオキシナフチルイミド、N-メタンスルホニルオキシナフチルイミド、N-トリフルオロメタンスルホニルオキシスクシイミド、N-パーフルオロオクタンスルホニルオキシスクシイミド等のスルホニルオキシイミド、さらにはスルホン酸エステル等が挙げられるが、活性放射線、例えばArFエキシマレーザ等の照射により酸を発生するものであれば良く、これらに限定されるものではない。またこれらの酸発生剤は、2種類以上を同時に用いても良い。

【0028】それらの酸発生剤は、上記樹脂100重量部に対して、0.1重量部から50重量部用いるのが望ましく、0.5重量部から20重量部の範囲で用いるのがより望ましい。

【0029】また本発明の感光性組成物には、解像性向上やプロセス安定性及び保存安定性向上のための、2-ベンジルピリジン、フェニルピリジン、トリペンチルア

ミン、トリエタノールアミンなどの塩基性化合物や、ヨウ化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラペンチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルホスホニウムなどの塩を添加しても良い。これら塩基性化合物や塩は、用いる酸発生剤に対して、0.01重量部から100重量部を添加することが望ましい。

【0030】また本発明の感光性組成物には、形成したパタンの耐熱性を高めるために、架橋剤としてヘキサメトキシメチルメラミン、1、3、4、6-テトラキス(メトキシメチル)グルコルウリル、1、4-ジオキサソール-2、3-ジオールなどを含有させることができる。これらの架橋剤は、感光性組成物の膜形成成分100重量部に対して、0.1重量部から50重量部用いるのが望ましい。

【0031】上記第2の目的を達成するために、本発明のパタン形成方法は、上記記載のいずれかの感光放射線組成物からなる塗膜を、所定の基板上に形成する工程と、その基板を加熱する工程、塗膜に所定のパタンの活性放射線を照射する工程、活性放射線の照射後に基板を加熱する工程、基板の加熱後に塗膜をアルカリ水溶液にさらして、活性放射線の未照射部を除去する工程を含むようにしたものである。

【0032】 γ -または δ -ヒドロキシカルボン酸構造は、 γ -ラクトンまたは δ -ラクトン構造に、酸触媒反応により変化することにより、水性アルカリ現像液に可溶であったものが、不溶になる。その結果、水性アルカリによる現像でネガ型のパタンが形成される。生成した γ -ラクトンまたは δ -ラクトン構造は、通常用いられているテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド水溶液では加水分解されず、現像中も安定である。なお酸触媒反応を起こすための酸は、活性放射線の照射により酸を発生する酸発生剤を用いることにより実現される。

【0033】本発明のパタン形成方法では、上記記載の感光放射線組成物からなる塗膜を所定の基板上に形成する工程の後、塗膜に所定のパタンの活性放射線を照射する工程の前に、塗膜を加熱し、塗膜中の水の含有量を減少させる工程を含むことが望ましい。この塗膜を加熱する工程によって塗膜中の水が揮発し、水の含有量が減少することによって、 γ -ヒドロキシ酸または δ -ヒドロキシ酸から、 γ -ラクトンまたは δ -ラクトン構造、及び水が生成する分子内エステル化反応がより効率的に進行する。

【0034】本発明に用いる活性放射線は波長250nm以下の遠紫外光、ArFエキシマレーザ光のような真空紫外光が挙げられる。なお電子線、EUV、エクソ線等も用いることが出来る。

【0035】本発明で所定のパタンの活性放射線を照射する際は、通常ArFエキシマレーザ光のような真空紫外光をマスクやレチクルを介して所定のパタン状にする。この際、変形照明法や位相シフトマスクに代表され

る超解像技術を用いた場合に、より高解像性のパタンが得られるので望ましい。

【0036】本発明で用いる水性アルカリ現像液は、炭素数1から5のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド水溶液であることが望ましい。またi線及びg線レジスト、KrFエキシマレーザレジストの現像に使われてきた汎用の2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、及びそれを適当に希釈したものが適している。

【0037】本発明のパタン形成方法では、活性放射線を照射する工程の後、水性アルカリ現像液を用いて現像する工程の前に、塗膜を加熱する工程を含むことが望ましい。この塗膜を加熱する工程により、ラクトンが生成する分子内エステル化反応がより効率的に進行する。

【0038】上記第3の目的を達成するために、本発明の半導体装置の製造方法は、半導体基板上に上記記載のいずれかのパタン形成方法によりレジストパタンを形成し、それをもとに、基板をエッチング加工する工程か、もしくは基板にイオンを打ち込む工程を含むようにしたものである。

【0039】本発明の半導体の製造方法で用いられるエッチング加工法としては、プラズマエッチング、反応性イオンエッチング、反応性イオンエッチング、反応性イオンビームエッチング等のドライエッチング法や、ウェットエッチング法が挙げられる。

【0040】本発明の半導体装置の製造方法において加工される基板としては、CVD法や熱酸化法で形成された二酸化珪素膜、塗布性ガラス膜などの酸化膜、あるいは窒化珪素膜等の窒化膜が挙げられる。またアルミニウムやその合金、タングステンなどの各種金属膜、多結晶シリコン等が挙げられる。

【0041】本発明の半導体装置の製造方法で作られる素子、特にメモリ素子は、微細なパタン形成が可能であることから、その集積度を上げることができる。したがって、素子を小さく作ることができるため、1枚のウェハから取れる素子の数が増えて、歩留まりが向上する。またビットコストの低減が可能である。したがって、不揮発性半導体記憶装置であるフラッシュメモリや、DRAM(ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー)の製造に適している。

【0042】

【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。まず実施例に先立ち、本発明で用いた材料の合成例を示す。

【0043】〈合成例1〉 γ -ヒドロキシ酸構造を有するポリマー(3b)の合成

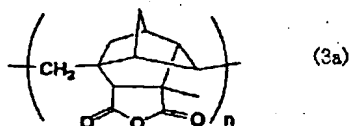
温度計、冷却管、窒素導入管をつけた500ml3つ口フラスコに、5-メチレンピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン26.4g、シトラコン酸無水物25.2

g、2、2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 4.1 g、テトラヒドロフラン300 gを入れ、窒素を導入しながら70℃で加熱還流して、8時間重合を行った。重合後、n-ヘキサン1000 mlへ溶液を注ぎ、ポリマーを析出させ乾燥して5-メチレンビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-シトラコン酸無水物共重合体(3a) 19.4 gを得た(収率38%)。得られたポリマーの構造は、種々の分析法から下記の構造が主であることがわかった。

【0044】

【化3】

【化3】

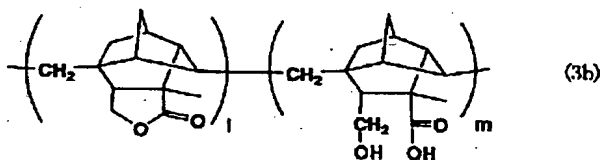


【0045】式中、nは整数を表す。

【0046】またゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によりテトラヒドロフラン中で、このポリマーのポリスチレン換算の分子量を調べたところ、重量平均分子量が2,200、数平均分子量が1,600であった。

【0047】500 ml 3つロフラスコに水素化ホウ素

【化4】

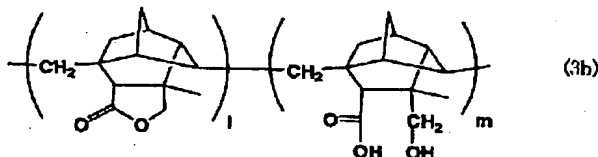


【0051】または

【0052】

30 【化5】

【化5】



【0053】式中、l及びmは整数を表す。

【0054】〈合成例2〉δ-ヒドロキシ酸構造を有するポリマー(4d)の合成

アンドロステロン5.0 g、ピリジン1.5 gをテトラヒドロフラン200 mlに溶解し、そこにアクリル酸クロリド1.6 gをテトラヒドロフラン30 mlに溶解した溶液を0℃で滴下した。滴下後、更に室温で数時間攪拌後、沈殿しているピリジンの塩酸塩を濾別した。濾液に酢酸エチル150 mlを加え、水100 mlで4回水洗した。水洗後、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥したのち、減圧下に溶媒を取り除くと、残分は結晶化した。これをエタノール/テトラヒドロフラン混合溶媒から再結晶を行い、白色の化合物(4a)を得た。

ナトリウム3.0 gとテトラヒドロフラン100 gを入れ、窒素下でアイスバスで0℃に冷却して攪拌しながら、上記のように合成した5-メチレンビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-シトラコン酸無水物共重合体17.4 gをテトラヒドロフラン120 gに溶解したものを約1時間かけて滴下した。滴下後、数時間攪拌した後、一晩放置した。

【0048】溶液を約300 mlの水に注ぎ攪拌した後、それに約1 N塩酸水溶液を徐々に加えて、pH 4程度の弱酸性にした。この溶液に酢酸エチル約200 mlを加えて抽出を2回行い、得られた有機層を150 mlの水で3回洗浄した。洗浄後、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、乾燥後、溶媒を減圧留去して減らして、n-ヘキサン800 mlへ注ぎ、沈殿したポリマーを乾燥して白色粉末状のポリマー13.8 gを得た。

【0049】得られたポリマーの構造は、種々の分析法から(3a)の無水物の部分が還元されてラクトン化した構造及びそれがさらに開環したγ-ヒドロキシ酸構造を少なくとも有するポリマー(3b)であることがわかった。

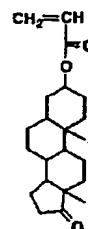
【0050】

【化4】

【0055】

【化6】

【化6】



【0056】得られた上記のモノマー(4a) 4.0 gをTHF 40 mlに溶解し、反応開始剤として2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 0.19 gを加え、70℃で過熱還流して、6時間重合を行った。重合後、

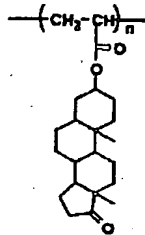
11

n-ヘキサン500mlに溶液を注ぎ、ポリマーを析出させ乾燥して、モノマー(4a)の重合体(4b)を得た。

【0057】

【化7】

【化7】



(4b)

【0058】式中、nは整数を表す。

【0059】ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によりテトラヒドロフラン中で、このポリマーのポリスチレン換算の分子量を調べたところ、重量平均分子量が2,800、数平均分子量が2,300であった。

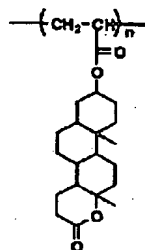
【0060】上記のように合成したポリマー(4b)

3.0gをテトラヒドロフラン100mlに溶解し、そこに酢酸100mlと過酸化水素水50mlを加え、50℃で数時間撹拌した。反応後、溶媒を減圧留去して減らし、500mlの水の中に注いだ。沈殿物を濾別、乾燥して、δ-ラクトン構造を有する重合体(4c)を得た。

【0061】

【化8】

【化8】



(4c)

【0062】式中、nは整数を表す。

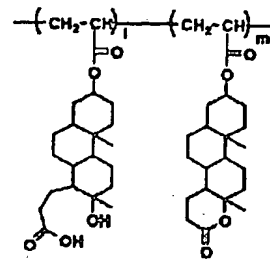
【0063】上記のように合成したポリマー(4c) 2.5gをテトラヒドロフラン100mlに溶解し、0.2N水酸化ナトリウム水溶液150mlを加え、1時間撹拌した。それに塩酸水溶液を徐々に加えて弱酸性にした。この溶液に酢酸エチル約150mlを加えて抽出を2回行い、得られた有機層を100mlの水で2回洗浄した。洗浄後、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、その後溶媒を減圧留去して減らし、n-ヘキサン300mlへ注ぎ、ポリマーを析出させ乾燥して白色粉末状のポリマー(4d) 2.3gを得た。得られたポリマーの構造は、種々の分析法から下記の構造が主であることがわかった。

【0064】

【化9】

12

【化9】



(4d)

【0065】式中、l及びmは整数を表す。

10 【0066】〈実施例1〉合成例1で合成したγ-ヒドロキシ酸構造を有するポリマー(3b) 100重量部、酸発生剤トリフェニルスルホニウムノナプレート3重量部、2-ベンジルピリジン0.01重量部をジアセトンアルコール600重量部に溶解し、更に、水20重量部を加えた。これを孔径0.20μmのテフロン(登録商標)フィルターを用いて濾過し、レジスト溶液とした。

【0067】ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト溶液を回転塗布し、塗布後100℃で2分間加熱処理して、膜厚0.35μmのレジスト膜を形成した。ArFエキシマレーザステッパー(ISI Microstep, NA=0.60)を用いて、レベンソン型の位相シフトマスクを介してこのレジスト膜の露光をおこなった。露光後100℃で2分間露光後ベークを行った。23℃のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(2.38重量%)にレジスト膜を浸漬したところ、膜の未露光部は9秒で溶解した。そこで現像は、その2倍の時間の18秒間行い、続いて15秒間純水でリンスした。その結果、露光量30mJ/cm²で、ネガ型の0.12μmラインアンドスペースパターンが得られた。この際、パタンの膨潤は見られなかった。なお得られたパタンのついた基板を、テトラヒドロフランに浸漬したところ、パターンは瞬時に溶解し、架橋が起きていないことがわかった。

【0068】また、このレジスト溶液を冷蔵庫(6℃)で保存したところ、7日間は感度、解像度に変化はほとんど見られず、保存安定性が良いことがわかった。

【0069】〈実施例2〉合成例1で合成したγ-ヒドロキシ酸構造を有するポリマー(3b) 100重量部、酸発生剤トリフェニルスルホニウムノナプレート3重量部、2-ベンジルピリジン0.01重量部をジアセトンアルコール600重量部に溶解し、更に、水200重量部を加えた。これを孔径0.20μmのテフロンフィルターを用いて濾過し、レジスト溶液とした。

【0070】ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト溶液を回転塗布し、塗布後100℃で2分間加熱処理して、膜厚0.35μmのレジスト膜を形成した。ArFエキシマレーザステッパー(ISI Microstep, NA=0.60)を用いて、レベンソン型の位相シフトマスクを介してこのレジスト膜の露光をおこなった。露光後100℃で2分

間露光後ベークを行った。23℃のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（2.38重量%）にレジスト膜を浸漬したところ、膜の未露光部は9秒で溶解した。そこで現像は、その2倍の時間の18秒間行い、続いて15秒間純水でリンスした。その結果、露光量30 mJ/cm²で、ネガ型の0.12 μmラインアンドスペースパターンが得られた。この際、パタンの膨潤は見られなかった。なお得られたパタンのついた基板を、テトラヒドロフランに浸漬したところ、パタンは瞬時に溶解し、架橋が起きていないことがわかった。

【0071】このレジスト溶液は、冷蔵庫（6℃）で14日間保存しても感度、解像度に変化がなく、保存安定性が良いことがわかった。また、実施例1で用いた樹脂100重量部に対して水を20重量部の含有した溶液よりも、更に保存安定性が向上したことがわかった。

【0072】〈実施例3〉合成例2で合成したδ-ヒドロキシ酸構造を有するポリマー（4d）を100重量部、酸発生剤トリフェニルスルホニウムノナフレート1重量部、フェニルピリジン0.01重量部を1-メトキシ-2-プロパノール600重量部に溶解し、更に、水100重量部を加えた。これを孔径0.20 μmのテフロンフィルターを用いて濾過し、レジスト溶液とした。

【0073】実施例1と同様にヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト溶液を回転塗布し、塗布後100℃で2分間加熱処理して、膜厚0.35 μmのレジスト膜を形成した。

【0074】実施例1と同様に位相シフトマスクを通じてArFエキシマレーザステッパーで露光し、その後120℃で2分間露光後ベークを行った。23℃のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（0.048%）にレジスト膜を浸漬したところ、膜の未露光部は5.0秒で溶解した。そこで現像は、その2倍の時間の10秒間行い、続けて15秒間純水でリンスした。その結果、露光量26 mJ/cm²で、ネガ型の0.12 μmラインアンドスペースパターンが得られた。この際、パタンの膨潤は見られなかった。

【0075】またこのレジスト膜をKrFエキシマレーザステッパー（NA=0.45）を用いて、レベンソン型の位相シフトマスクを介して露光をおこなった。露光後ベークを120℃で2分間行った後、23℃のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（0.048重量%）にレジスト膜を浸漬したところ、膜の未露光部は5.0秒で溶解した。そこで現像は、その2倍の時間の10秒間行い、続けて15秒間純水でリンスした。その結果、露光量50 mJ/cm²で、ネガ型の0.18 μmラインアンドスペースパターンが得られた。この際、パタンの膨潤は見られなかった。

【0076】また、このレジスト溶液は、室温（23℃）で10日間保存しても感度、解像度に変化がなく、保存安定性が良いことがわかった。

【0077】〈実施例4〉図1に公知のMOS（金属-酸化物-半導体）型トランジスタの断面図を示す。同トランジスタは、ゲート電極18に印加する電圧により、ソース電極16及びドレイン電極17間に流れるドレイン電流を制御する構造となっている。

【0078】ここでこのような構造を作る工程は、十数工程からなるが、それらを大きく分けるとフィールド酸化膜形成までの工程と、ゲート形成までの工程と、最終工程の3つにグループわけする事ができる。ここではじめのフィールド酸化膜形成までの工程（図2）には、窒化シリコン膜上でレジストパターンを形成する工程が含まれる。このフィールド酸化膜形成を以下の実施例の様にして行った。

【0079】公知の方法により、図2（a）の様にp型シリコンウエハ21上に50 nmの酸化膜22を形成し、その上にプラズマCVDにより、200 nmの窒化シリコン膜を形成し基板とする。この基板に、実施例1に示した材料、方法により0.30 μmラインのレジストパターン24の形成を行う（図2（b））。このレジストパターンをマスクとして、公知の方法で窒化シリコン膜をエッチングした後（図2（c））、このレジストを再びマスクにして、チャンネルストoppのためのホウ素のイオン打ち込みを行う。レジストを剥離後（図2（d））、窒化シリコン膜をマスクとする選択酸化により、素子分離領域に1.2 μmのフィールド酸化膜を形成する（図2（e））。

【0080】このあと公知の方法に従い、ゲート形成の工程と、最終工程を行った。窒化シリコン膜をエッチング後、ゲートを酸化し、多結晶シリコンの成長を行う（図2（f））。この基板に、実施例3に示したパターン形成方法を用いて、0.12 μmラインのレジストパタンの形成を行う（図2（g））。このレジストパターンをマスクとして、公知の方法で多結晶シリコンのエッチングを行い、ゲートを形成する（図2（h））。ソース、ドレインの薄い酸化膜をエッチングし、ついで多結晶シリコンゲートとソース、ドレインにヒ素を拡散し、多結晶シリコンゲートとソース、ドレイン領域に酸化膜を形成する。ゲート、ソース、ドレインへのアルミニウム配線のためのコンタクトを開口視、アルミニウム上着とパタンニングを行い、さらに保護膜を形成し、ボンディングのためのパッドを開溝する。このようにして図1のようなMOS型トランジスタが形成される。

【0081】ここではMOS型トランジスタについて、特にフィールド酸化膜の形成方法を記述したが、本発明はこれに限らないのは言うまでもなく、他の半導体素子の製造方法、工程に適用できる。

【0082】〈実施例5〉本発明の実施例1から3のいずれかに示したパターン形成方法を使って半導体メモリ素子を作製した。図3は素子の製造の主な工程を示す断面図である。図3（a）に示すように、P型のSi半導体31を

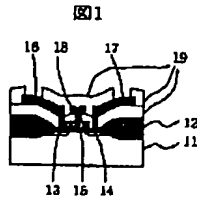
【0085】〈比較例1〉合成例1で合成した γ -ヒドロキシ酸構造を有するポリマー（3b）100重量部、酸発生剤トリフェニルスルホニウムトリフレート2重量部、2-ベンジルピリジニン0.01重量部をジアセトンアルコール600重量部に溶解し、水を加えずに、孔径0.20 μ mのテフロンフィルターを用いて、ろ過しレジスト溶液とした。

１２、２５…フィールド酸化膜、１３…ソースコンタクト、１４…ドレインコンタクト、１５…多結晶シリコン、１６…ソース電極、１７…ドレイン電極、１８…ゲート電極、１９…保護膜、２２…酸化膜、２４…レジストパターン、２６…多結晶シリコン膜、２７…レジストパターン、２８…多結晶シリコンゲート、３１…Ｐ型Ｓｉ半導体基板、３２…素子分離領域、３３、４２…ワード線、

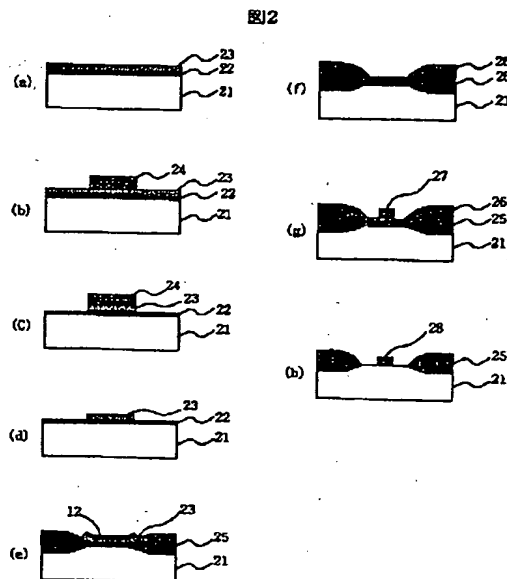
17
34…サイドスペーサ、35…n拡散層、36、43…
データ線、38、45…蓄積電極、39…キャパシタ用

18
絶縁膜、40…プレート電極、41…配線、44…アク
ティブ領域、46…電極取り出し孔。

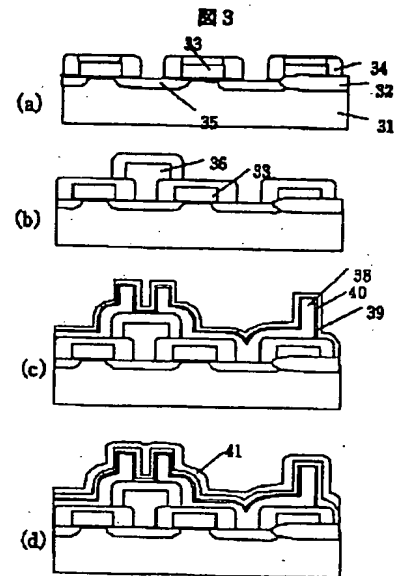
【図1】



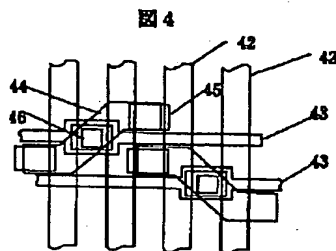
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷
7/38
H01L 21/027

識別記号
501

F I

7/38
H01L 21/30

501
502

R

テーマコード (参考)

(72)発明者 服部 孝司
東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地
株式会社日立製作所中央研究所内
(72)発明者 白石 洋
東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地
株式会社日立製作所中央研究所内

(72)発明者 木村 香織
東京都小平市上水本町5丁目22番1号 株
式会社日立超エル・エス・アイ・システム
ズ内
(72)発明者 田中 稔彦
東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地
株式会社日立製作所中央研究所内

F ターム(参考) 2H025 AA00 AB16 AC04 AC08 AD01
BE00 CC20 FA01 FA03 FA12
FA17
2H096 AA00 AA25 BA01 BA20 DA01
EA03 EA04 FA01 GA08 JA02
JA03
4J002 CF181 DE027 EV246 EV266
EV296 FD206 GP03 GQ05